



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 43 00 933 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 J 21/20**  
// B 01 D 53/36, B 01 J  
23/22, 35/04

②1 Aktenzeichen: P 43 00 933.6-41  
②2 Anmeldetag: 15. 1. 93  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 5. 94

DE 43 00 933 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦2 Erfinder:  
Jung, Jürgen, Dr., 4270 Dorsten, DE; Maschmeyer,  
Dietrich, Dr., 4370 Marl, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 38 16 600 C2

⑤4 Verfahren zur Regeneration von mit Arsen vergifteten Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von mit Arsen vergifteten Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen, wobei die mit Arsen vergifteten Katalysatoren zunächst mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas und anschließend mit einem oxidierenden Gas in Kontakt gebracht werden.

DE 43 00 933 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von mit Arsen vergifteten Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen.

Stickoxidhaltige Abgase entstehen u. a. bei thermischen Verbrennungsprozessen, wie z. B. im Kraftwerk oder in Müllverbrennungsanlagen, sowie bei chemischen Prozessen, wie z. B. in Salpetersäure- oder Adipinsäureherstellungsverfahren.

Für die Entfernung der Stickoxide aus Abgasen sind bisher eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, von denen das wichtigste großtechnische Verfahren die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak ist. Als Katalysatoren werden überwiegend solche auf Basis von Titandioxid in Form von Waben oder Platten eingesetzt.

Die US-PS 32 79 884 lehrt den Einsatz von Katalysatoren auf Basis von Titandioxid, die als weitere katalytisch aktive Komponenten Vanadium-, Molybdän- und/oder Wolframoxide enthalten. Darüber hinaus gibt es noch verschiedene andere Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Stickoxidsminderung, die als weitere katalytisch aktive Komponenten Mangan- und/oder Eisenoxid sowie Wolfram, Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom, Uran und Zinn in Form ihrer Oxide enthalten. Auch Silber, Beryllium, Magnesium, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, seltene Erdmetalle, Silicium, Niob, Antimon, Wismut und Mangan können in Form ihrer Oxide als weitere katalytisch aktive Komponenten in Verbindung mit dem Titandioxid als Katalysatoren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen eingesetzt werden.

Das Verfahren zur selektiven Reduktion der Stickoxide mit Ammoniak wurde ursprünglich für gas- oder ölgefeuerte Verbrennungsanlagen und Kohlefeuerungen mit trockenem Ascheabzug entwickelt.

Bei der Übertragung dieses Verfahrens auf Schmelzkammerfeuerungen, insbesondere auf solche mit Ascherückführung, trat erstmalig das Problem in Erscheinung, daß Spuren von Arsenverbindungen in der Kohle sich im Rauchgas zu einer solchen Konzentration anreichern, daß die Katalysatoren zur Entfernung von Stickoxiden vergiftet werden und eine rasche Desaktivierung erleiden. Desaktivierte Katalysatoren müssen ausgebaut und gegen neue Katalysatoren ausgetauscht werden.

Gemäß der Lehre der DE-OS 38 16 600 lassen sich mit Arsen kontaminierte Katalysatoren durch eine Wäsche mit anorganischen oder organischen Säuren regenerieren.

Die EP-A 0 303 560 offenbart ein Regenerationsverfahren für arsenkontaminierte Katalysatoren mit Hilfe von Wasserdampf.

Der Nachteil der Waschverfahren einschließlich der Behandlung mit Wasserdampf liegt in dem Anfall eines kontaminierten Abwassers. Auch besteht die Möglichkeit, daß bei diesen Regenerationsverfahren gemäß dem Stand der Technik neben den Katalysatorgiften Aktivkomponenten aus dem Katalysator entfernt werden, wie z. B. wasserlösliches Vanadiumoxid.

Weiterhin können bei den Regenerationsverfahren gemäß dem Stand der Technik Alkali- und Erdalkali-Metalle, die als Katalysatorgifte bekannt und stets auf den mit Staub verunreinigten Altkatalysatoren vorhanden sind, über die Flüssigphase an die sauren Zentren gelangen und so die Katalysatoren zur Entfernung von Stickoxiden irreversibel vergiften. Mit den Regenerationsverfahren gemäß dem Stand der Technik ist es also nicht möglich, das Katalysatorgift Arsen selektiv aus dem Katalysator herauszulösen.

Bekannterweise geht Arsenoxid, welches z. B. in den Rauchgasen der Kraftwerke vorhanden ist, mit den Aktivkomponenten des Katalysators eine chemische Verbindung ein und liegt neben der dreiwertigen auch in der fünfwertigen Form (vgl. Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 1030—1035) vor. Eine reine Dampfbehandlung vermag nur geringe Mengen dieses im Katalysator chemisch gebundenen Arsens zu entfernen. Auch kann es mittels Waschungen nicht vollständig aus dem Katalysator herausgelöst werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zu entwickeln, die durch Arsen desaktiviert worden sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit Arsen vergiftete Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen nahezu ihre ursprüngliche katalytische Aktivität wiedererlangen, wenn sie zunächst mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas und anschließend mit einem oxidierendenn Gas behandelt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Regeneration von mit Arsen vergifteten Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die mit Arsen vergifteten Katalysatoren zunächst mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas bei Temperaturen von 100 bis 550°C und anschließend mit einem oxidierenden Gas vorzugsweise einem Sauerstoff enthaltenden Gas, bei Temperaturen von 20 bis 550°C in Kontakt gebracht werden.

Die Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen können gegebenenfalls noch Oxide des Vanadiums und/oder Molybdäns und/oder Wolframs als zusätzliche katalytisch aktive Komponenten enthalten.

Vorzugsweise liegt die Partialdruck an oxidierenden Gasen im Wasserstoff enthaltenden Gas unter 50 mbar, und der Wasserstoffgehalt im Wasserstoff enthaltenden Gas kann 1 bis 100 Vol.-% betragen.

Die mit Arsen vergifteten Katalysatoren können nach der Behandlung mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas anschließend mit den verschiedensten oxidierenden Gasen in Kontakt gebracht werden, wie z. B. mit den Oxiden des Stickstoffs, Schwefels und Kohlenstoffs.

Vorzugsweise werden die mit Arsen vergifteten Katalysatoren zunächst mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas und anschließend mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Kontakt gebracht.

Der Gehalt an Sauerstoff in dem Sauerstoff enthaltenden Gas kann geeigneterweise 0,1 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise ist das Sauerstoff enthaltende Gas Luft.

Liegen die mit Arsen vergifteten Katalysatoren in Form von Waben oder in Form von Platten vor, so können

sie geeigneterweise mit dem Wasserstoff enthaltenden Gas und anschließend mit dem oxidierenden Gas durchströmt werden.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Regeneration der Katalysatoren über die Gasphase und somit in der einfachen und zerstörungsfreien Prozeßführung. Die Katalysatoren brauchen nicht aus ihrem Stahlmantel, ausgebaut werden. Sie können ggf. sogar im Reaktor zur Entfernung von Stickoxiden selbst regeneriert werden. Die entstehenden Wasserstoffverbindungen sind giftig und werden einer Gasreinigungseinrichtung zugeführt. Als Gasreinigungseinrichtung kann z. B. ein Wäscher mit einer alkalisch eingestellten Waschflüssigkeit benutzt werden.

#### Beispiel

Eine 124 mm lange Katalysatorprobe (Frischkatalysator) eines handelsüblichen Katalysators in Wabenform zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen mit  $2 \times 2$  Kanälen mit Öffnungsweiten von je 6 mm, die 70 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ , 8 Gew.-%  $\text{WO}_3$  und 0,5 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthält, wird auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Die Ergebnisse der Aktivitätsprüfung sind in Form temperaturabhängiger NOx-Umsätze in der nachfolgenden Tabelle, Spalte 2, zusammengestellt.

Anschließend wird der Frischkatalysator 48 h lang bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  mit einem  $\text{As}_2\text{O}_3$ -haltigen Gas beaufschlagt. Der Arsenik-Gehalt im nun mit Arsen vergifteten Katalysator beträgt 1 Gew.-%.

Der vergiftete Katalysator wird erneut auf seine katalytische Aktivität hin überprüft, die, wie die NOx-Umsätze in der Tabelle, Spalte 3, zeigen, stark gemindert ist.

Der vergiftete Katalysator wird anschließend in einem Gasstrom, bestehend aus 90 Vol.-%  $\text{N}_2$  und 10 Vol.-%  $\text{H}_2$ , von ca. 200 l Gas/h mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2,5 K/min bis auf eine Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reduktionsprodukte der Arsenoxide werden analytisch mit einer Feuchtmeßsonde erfaßt.

Insgesamt werden 7,6 mmol Wasser entwickelt. Der gebildete Arsenwasserstoff und das Reaktionswasser werden mit Hilfe einer 20%igen Natronlauge als Waschflüssigkeit in einer Waschflasche aufgefangen. Die analytische Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie ergab 180 mg Arsenik in der Waschflüssigkeit, d. h. daß das Arsenik quantitativ vom vergifteten Katalysator in die Waschflasche überführt wurde.

Der Katalysator wird nach der Reduktion mit Wasserstoff nun anschließend im Luftstrom bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  reoxidiert und die katalytische Aktivität des regenerierten Katalysators erneut gemessen (s. Tabelle, Spalte 4). Wie man der Tabelle entnehmen kann, hat der regenerierte Katalysator nahezu seine ursprüngliche katalytische Aktivität wiedererlangt.

#### Tabelle

NOx-Umsatz (%) in Abhängigkeit der Temperatur

Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Frisch- katalysator	vergifteter Katalysator	regenerierter Katalysator
300	50,5	30,6	35,8
320	55,4	32,8	41,4
350	61,3	36,0	50,4
355	62,0	-	-
380	65,5	37,6	56,4
400	67,3	38,6	58,2

#### Aktivitätsprüfung

Der Katalysator aus dem Beispiel wird in einem elektrisch beheizten Strömungsrohrreaktor auf seine katalytische Aktivität für die Stickoxidreduktion hin geprüft, und zwar in jeweils frischem, vergiftetem (desaktiviertem) und regeneriertem Zustand.

Hierbei leitet man durch die Katalysatorprobe in Wabenform ein vorgemischtes Prüfgas, das

2 Vol.-%  $\text{O}_2$ ,  
10 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,

sie geeigneterweise mit dem Wasserstoff enthaltenden Gas und anschließend mit dem oxidierenden Gas durchströmt werden.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Regeneration der Katalysatoren über die Gasphase und somit in der einfachen und zerstörungsfreien Prozeßführung. Die Katalysatoren brauchen nicht aus ihrem Stahlmantel, ausgebaut werden. Sie können ggf. sogar im Reaktor zur Entfernung von Stickoxiden selbst regeneriert werden. Die entstehenden Wasserstoffverbindungen sind giftig und werden einer Gasreinigungseinrichtung zugeführt. Als Gasreinigungseinrichtung kann z. B. ein Wäscher mit einer alkalisch eingestellten Waschflüssigkeit benutzt werden.

#### Beispiel

Eine 124 mm lange Katalysatorprobe (Frischkatalysator) eines handelsüblichen Katalysators in Wabenform zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen mit  $2 \times 2$  Kanälen mit Öffnungsweiten von je 6 mm, die 70 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ , 8 Gew.-%  $\text{WO}_3$  und 0,5 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthält, wird auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Die Ergebnisse der Aktivitätsprüfung sind in Form temperaturabhängiger  $\text{NO}_x$ -Umsätze in der nachfolgenden Tabelle, Spalte 2, zusammengestellt.

Anschließend wird der Frischkatalysator 48 h lang bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  mit einem  $\text{As}_2\text{O}_3$ -haltigen Gas beaufschlagt. Der Arsenik-Gehalt im nun mit Arsen vergifteten Katalysator beträgt 1 Gew.-%.

Der vergiftete Katalysator wird erneut auf seine katalytische Aktivität hin überprüft, die, wie die  $\text{NO}_x$ -Umsätze in der Tabelle, Spalte 3, zeigen, stark gemindert ist.

Der vergiftete Katalysator wird anschließend in einem Gasstrom, bestehend aus 90 Vol.-%  $\text{N}_2$  und 10 Vol.-%  $\text{H}_2$ , von ca. 200 l Gas/h mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2,5 K/min bis auf eine Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reduktionsprodukte der Arsenoxide werden analytisch mit einer Feuchtmesssonde erfaßt.

Insgesamt werden 7,6 mmol Wasser entwickelt. Der gebildete Arsenwasserstoff und das Reaktionswasser werden mit Hilfe einer 20%igen Natronlauge als Waschflüssigkeit in einer Waschflasche aufgefangen. Die analytische Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie ergab 180 mg Arsenik in der Waschflüssigkeit, d. h. daß das Arsenik quantitativ vom vergifteten Katalysator in die Waschflasche überführt wurde.

Der Katalysator wird nach der Reduktion mit Wasserstoff nun anschließend im Luftstrom bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  reoxidiert und die katalytische Aktivität des regenerierten Katalysators erneut gemessen (s. Tabelle, Spalte 4). Wie man der Tabelle entnehmen kann, hat der regenerierte Katalysator nahezu seine ursprüngliche katalytische Aktivität wiedererlangt.

Tabelle

$\text{NO}_x$ -Umsatz (%) in Abhängigkeit der Temperatur

Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Frisch- katalysator	vergifteter Katalysator	regenerierter Katalysator
300	50,5	30,6	35,8
320	55,4	32,8	41,4
350	61,3	36,0	50,4
355	62,0	-	-
380	65,5	37,6	56,4
400	67,3	38,6	58,2

#### Aktivitätsprüfung

Der Katalysator aus dem Beispiel wird in einem elektrisch beheizten Strömungsrohrreaktor auf seine katalytische Aktivität für die Stickoxidreduktion hin geprüft, und zwar in jeweils frischem, vergiftetem (desaktiviertem) und regeneriertem Zustand.

Hierbei leitet man durch die Katalysatorprobe in Wabenform ein vorgemischtes Prüfgas, das

2 Vol.-%  $\text{O}_2$ ,  
10 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,

500 Vol.-ppm NO<sub>x</sub> mit mehr als 95% NO,  
500 Vol.-ppm SO<sub>2</sub>,  
500 Vol.-ppm NH<sub>3</sub> und als  
Rest N<sub>2</sub>

5 enthält, und bestimmt im Temperaturbereich zwischen 240 und 400°C die verbleibende Stickoxidkonzentration im abströmenden Gas mittels eines Stickoxid-Analysators. Die Versuchsergebnisse sind als prozentualer Stickoxidumsatz (NO<sub>x</sub>-Umsatz) in Abhängigkeit von der Temperatur in der Tabelle dargestellt.

10 Patentanspruch

Verfahren zur Regeneration von mit Arsen vergifteten Katalysatoren auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Arsen vergifteten Katalysatoren zunächst mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas bei Temperaturen von 100 bis 550°C und anschließend mit einem oxidierenden Gas, vorzugsweise einem Sauerstoff enthaltenden Gas, bei Temperaturen von 20 bis 550°C in Kontakt gebracht werden.